



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Off nl gungsschrift  
⑩ DE 199 29 184 A 1

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 23 C 16/44**  
C 23 C 16/26  
A 61 L 29/00  
A 61 L 31/00  
A 61 L 27/00

②1 Aktenzeichen: 199 29 184.5  
②2 Anmeldetag: 25. 6. 99  
④3 Offenlegungstag: 30. 12. 99

DE 199 29 184 A 1

③0 Unionspriorität:  
S980520 26. 06. 98 IE

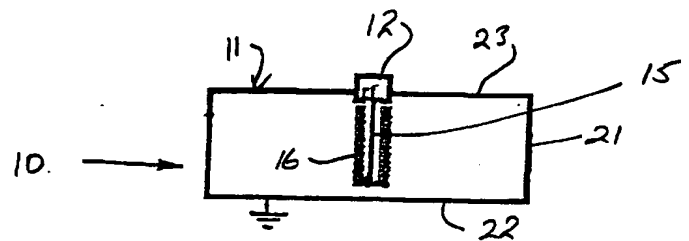
⑦1 Anmelder:  
McLaughlin, James Andrew, Belfast, IE; Anderson,  
John McCune, Holywood, County Down, IE;  
Maguire, Paul Damian, Belfast, IE

⑦4 Vertreter:  
H. Weickmann und Kollegen, 81679 München

⑦2 Erfinder:  
gleich Anmelder

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤4 Vorrichtung und Verfahren für das Aufbringen von diamantartigem Kohlenstoff (DLC) oder anderen im Vakuum abscheidbaren Materialien auf ein Substrat
- ⑤7 Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung (10) zum Beschichten eines Substrats (15) mit einem im Vakuum abscheidbaren Material, umfassend eine Kammer (11) mit einer Anode, Mittel zum Halten eines Substrats (15) in der Kammer (11), Mittel zum Erzeugen einer Niederdruck-Gasatmosphäre in der Kammer (11), und eine Hochfrequenzquelle (12) zum Erzeugen eines Gasplasmas in der Kammer (11), wobei das Substrat (15) als Kathode fungiert.



DE 199 29 184 A 1

Diese Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zum Aufbringen von diamantartigem Kohlenstoff (DLC) oder einem anderen im Vakuum abscheidbaren Material auf ein Substrat.

- 5 DLC-Filme oder -Beschichtungen sind der Gattungsbegriff für ein Gemisch aus  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Kohlenstoff und können im allgemeinen als hart, amorph, schmierend, impermeabel, chemisch inert und ausgestattet mit einem hohen spezifischen elektrischen Widerstand bezeichnet werden.

- Zur Zeit werden Beschichtungen für medizinische Geräte, wie etwa Polytetrafluorethylen- (PTFE) oder Silikonüberzüge durch Tauchbeschichtung oder elektrostatische Sprühverfahren aufgebracht, wobei eine 200 bis 300  $\mu m$  dicke äußere Schicht gebildet wird. Üblicherweise sind diese Beschichtungstechniken mit Problemen behaftet, einschließlich 10 schwacher Adhäsion zwischen Metall und Polymer und Unregelmäßigkeit der Beschichtung. Die Art dieser Beschichtungstechniken führt zu schlechter Verfahrenssteuerung wegen der Fluidodynamik von dicken Filmen, schlechten Ausbeuten aufgrund von Adhäsion und geringer Gleichmäßigkeit und einer großen Menge nicht umweltfreundlichen Abfallmaterials.

- 15 Die am häufigsten verwendete Technik zur Beschichtung von Führungsdrähten besteht im elektrostatischen Sprühen, welches zu ungleichmäßigen Beschichtungen führt und zum Erreichen einer akzeptablen Adhäsion Zwischenschichten zwischen dem Substrat und der Beschichtung erfordert. Zusätzlich erhöhen übermäßig dicke Beschichtungen die Starrheit des Substrats, welches z. B. ein Draht oder eine Feder sein kann. Darüber hinaus führt das Verfahren zu lose gebundenen Aspiraten, welche nicht annehmbar sind, wenn das Substrat für eine interne Verwendung, wie z. B. bei medizinischen Vorrichtungen für die Körperimplantation, vorgesehen ist.

- 20 So werden zur Zeit beispielsweise Führungsdrähte aus rostfreiem Edelstahl medizinischer Qualität verwendet, um die Einführung von Kathetern und anderen medizinischen Vorrichtungen in den menschlichen Körper zu erleichtern. Sowohl im beschichteten als auch im unbeschichteten Zustand muß die Vorrichtung eine gute Flexibilität und geringe Rauheit der Oberfläche aufweisen, eine hohe chemische Beständigkeit besitzen und den Biokompatibilitätsstandards entsprechen. Die Vorrichtung erfordert Oberflächenhärte, da es durch eine Metallnadel hindurchgezogen werden muß; hohe Flexibilität und einen geringen Oberflächenreibungskoeffizienten, um eine Bewegung durch Kanäle im Körper zu ermöglichen; sowie gute Biokompatibilitätseigenschaften aufgrund des Wesens von in-vivo-Verfahren.

- Im Stand der Technik und bezugnehmend auf Fig. A der Zeichnungen verwenden Plasmabeschichtungssysteme, wie etwa Beschichtung durch Vakuumzerstäubung (Sputtern) und normale HF-plasmaverstärkte chemische Bedampfungs- 30 kammern, einander gegenüberliegende Parallelplattenelektroden oder konische Elektroden, welche eine Beschichtung lediglich "in der Sichtebene" erlauben. Somit ist eine Rotation des Substrats erforderlich. Daher wird z. B. im Fall der Vakuumzerstäubung in Fig. A das Substrat 1 zwischen zwei Platten 2, 3 in einer Kammer mit Wänden 5 angeordnet. Die Platte 2 fungiert als Kathode; die Platte 3 fungiert als Anode, oder die Wände 5 fungieren als Anode. Eine Hochfrequenzspannungsquelle wird durch die Quelle 4 bereitgestellt. Außer dem Erfordernis, das Substrat 1 relativ zu den Platten 2, 3 zu rotieren, ist die Beschichtung des Substrats uneben, ungleichmäßig und nicht konform. Dies ist insbesondere dann der 35 Fall, wenn die Oberfläche des Substrats im mikroskopischen Bereich uneben ist.

Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Vorrichtung zum Auftragen einer konformen DLC-Beschichtung oder eines anderen im Vakuum auftragbaren Materials auf ein Substrat bereitzustellen.

- Die Erfindung stellt daher eine Vorrichtung zum Beschichten eines Substrats mit einer diamantartigen Beschichtung 40 oder mit einem anderen Material, das im Vakuum abgeschieden werden kann, bereit, wobei die Vorrichtung eine Kammer mit einer Anode, Mittel zum Halten des Substrats in der Kammer, Mittel zum Erzeugen einer Niederdruck-Gasatmosphäre in der Kammer und eine Hochfrequenzquelle zum Erzeugen eines Gasplasmas in der Kammer umfaßt, wobei das Substrat als Kathode fungiert.

- Die Erfindung stellt weiterhin ein Verfahren zum Beschichten eines Substrats mit einer diamantartigen Beschichtung 45 oder mit einem anderen im Vakuum abscheidbaren Material bereit, wobei das Verfahren das Halten eines Substrats in einer Kammer mit einer Anode, das Erzeugen einer Niederdruck-Gasatmosphäre in der Kammer und das Erzeugen eines Gasplasmas in der Kammer mit Hilfe einer Hochfrequenzquelle umfaßt, wobei das Substrat als Kathode fungiert.

- Durch die Bereitstellung einer Vorrichtung, in welcher das Substrat die Kathode darstellt und die Wand oder bevorzugt die Wände der Kammer als Anode fungieren, kann das Substrat statisch bleiben, d. h. es ist keine Rotation des Substrats 50 erforderlich, um das Substrat gleichmäßig zu beschichten. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn das Substrat im mikroskopischen Bereich eine raue Oberfläche aufweist. Alternativ dazu kann die Anode eine Platte innerhalb der Kammer oder ein röhrenförmiges Element in der Kammer umfassen, in welchem das Substrat angeordnet wird. Anstelle eines röhrenförmigen Elements kann auch ein Paar gegenüber angeordneter halbkugelförmiger Elemente als Anode fungieren. Als weitere Alternative kann die Kammer selbst röhrenförmig geformt sein, wobei die gekrümmte Wand eine Anode darstellt. Im Gebrauch kann sich ein koaxiales Plasma zwischen der Kathodenanordnung und der Anodenanordnung bilden, 55 welche typischerweise 2 bis 30 cm voneinander entfernt sind, wobei dieser Zwischenraum auch größer oder kleiner sein kann. Die Geometrie der Anode kann kreisförmig oder quadratisch sein, aber im Fall eines kleinen Zwischenraums im Bereich von wenigen Zentimetern ist eine kreisförmige Anode bevorzugt, um eine konforme Beschichtung zu erzielen. Im Fall eines großen Zwischenraums, d. h. größer als 10 cm, ist die Geometrie der Anode weniger ausschlaggebend, und es kann aufgrund des Wesens der Begrenzung des elektrischen Feldes über größere Entfernungen auf Substrate mit einem kleinen Durchmesser auch eine quadratische/rechteckige Anordnung verwendet werden.

Einzelheiten dieser Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung von bevorzugten Ausführungsformen, wobei diese nur als beispielhaft veranschaulichend verstanden werden sollen.

Fig. A ist eine schematische Ansicht einer Vorrichtung aus dem Stand der Technik;

- 65 Fig. 1 ist eine schematische Ansicht einer ersten Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung;

Fig. 2 ist eine schematische Ansicht einer zweiten Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung.

Bezugnehmend auf Fig. 1 bis 2 der Zeichnungen und insbesondere auf Fig. 1 ist in einer ersten Ausführungsform eine erfindungsgemäße Vorrichtung 10 dargestellt, welche eine Kammer 11 mit Wänden 21, einem Boden 22 und einer Decke

23 umfaßt. Mit der Kammer ist eine Hochfrequenzquelle 12 verbunden. Eine Öffnung (nicht gezeigt) ermöglicht das Einbringen eines Gases oder Gasgemisches in die Kammer. Ein solches Gasgemisch ist bevorzugt Argon/Acetylen oder irgendein anderes Gas auf Kohlenwasserstoffbasis in einem bevorzugten Verhältnis von 1 : 3. Gegebenenfalls kann auch ein Gas auf Siliciumbasis eingeführt werden, wobei das Verhältnis von Argon : Acetylen : Gas auf Siliciumbasis bevorzugt 1 : 3 : 2 beträgt. Der Betriebsdruck des Gases oder des Gasgemisches in der Kammer beträgt bevorzugt zwischen 1,06 Pa und 1,33 Pa (8 bis 10 ml). Die Hochfrequenz ist typischerweise ungefähr 13,56 MHz, was zu einer automatischen Vor-Gleichspannung (engt. self bias DC voltage) von ungefähr 450 V führt. Die Leistungsdichte ist üblicherweise ungefähr 1 bis 10 W/cm<sup>2</sup>.

Ein Substrat 15 wird in die Kammer 11 eingebracht. In der vorliegenden Ausführungsform liegt das Substrat in Form eines elektrisch leitfähigen Führungsdrahtes vor, es kann jedoch auch ein leitfähiges röhrenförmiges Element sein. Der Führungsdraht ist mit dem Kathodenende der Stromquelle verbunden. Mindestens eine der Wände 21 und bevorzugt alle Wände 21 sind mit der (geerdeten) elektrischen Anodenseite der Stromquelle verbunden. Somit kann die Wand oder die Wände 21 als Anode fungieren, während das Substrat 15 als Kathode fungiert. Ein Beispiel der Verfahrensbedingungen, die auf die Vorrichtung 10 anwendbar sind, ist im folgenden gegeben:

Gasverhältnis: Argon:1/Acetylen:3/Gas auf Siliciumbasis:2

Betriebsdruck: 1,33 Pa (10 mT)

Filmdicke: 0,5 µm (Oberflächenrauheit > 10 nm)

Filmdicke: 0,1 µm (Oberflächenrauheit < 10 nm)

Leistungsdichte: 1 W/cm<sup>2</sup>

automatische Vor-Gleichspannung: -450 Volt

Diese Anordnung erlaubt eine konforme Beschichtung eines leitfähigen Substrats, welches eine große Vielfalt an geometrischen Formen aufweisen kann, wie etwa gewundene Führungsdrähte bzw. Federn, wobei die Zwischenräume gleichmäßig beschichtet werden, im Gegensatz zu den dicken und unebenen Filmbeschichtungen aus dem Stand der Technik. Wenn das Substrat 15 ein Führungsdraht ist, erlaubt die mit der vorliegenden Erfindung erhaltenen konforme Filmbeschichtung eine glattere Bewegung des Führungsdrahtes bei seiner Anwendung. Das Gas auf Kohlenwasserstoffbasis wird innerhalb des Plasmas ionisiert, wobei eine Vielzahl an positiv und negativ geladenen Teilchen erhalten werden kann. Die positiv geladenen Ionen werden von der Kathode angezogen und verursachen das Wachstum eines ultradünnen Films aufgrund der Kondensation auf das Substrat. Die Erfindung erlaubt die Optimierung dieses Wachstumsmechanismus wegen der besonderen Eigenschaften, wie etwa hohe Plasmadichten, welche von der coaxialen Plasmaanordnung herrühren und der hohen Oberflächenmodifizierungsrate, welche vor und während der Filmabscheidung auftritt. Die Filme sind ungefähr 2 µm dick und können mit großer Härte und geringen Spannungen erzeugt werden.

Wie aus dem folgenden deutlich werden wird, ist eine Rotation des Substrats nicht erforderlich, um eine gleichmäßige Beschichtung zu erzielen. Es ist nicht notwendig, zur Verbesserung der Adhäsion der Probe das Substrat zu erwärmen, und das Auftragen findet bei Raumtemperatur statt, ganz im Gegensatz zu anderen erwähnten Anordnungen auf Plasmabasis. Die veranschaulichte Erfindung verwendet eine HF-Spannung, die an das elektrisch leitfähige Substrat 15 angelegt wird, wobei eine Potentialdifferenz über einen Zwischenraum entsteht (definiert durch die Debye-Länge), wobei sich ein coaxiales Plasma 16 bilden kann. Die hohe automatische Vor-Gleichspannung (üblicherweise ungefähr 450 Volt) erlaubt eine gute Steuerung der Filmablagerung und somit das Erzielen einer guten Filmqualität. Das Wesen des Plasmas 16 ist in dieser Anordnung einzigartig, da es die Fähigkeit besitzt, das Substrat 15 konform zu umgeben. Dies bedeutet wiederum, daß eine gleichmäßige Beschichtung selbst einer rauen Oberfläche möglich ist. Das Wesen des coaxialen Plasmas führt zu hochdichten Plasmaphasen. Die Vorrichtung 10 ist in der Lage, ultradünne oder dicke konforme Filme aus DLC zu erzeugen, deren Härte, Adhäsion und niedrige Reibungskoeffizientenwerte viel besser sind als diejenigen, die mit Planelektrodenbeschichtungssystemen, elektrostatischen oder Tauchbeschichtungstechnologien des Stands der Technik erzielt werden. Die Fähigkeit, ultradünne DLC-Formen mit dieser Koaxialtechnik zu produzieren, erlaubt Beschichtungen mit geringer Spannung, welche sich während der Dehnung des Drahts oder sonstigen Gegenstands nicht ablösen.

Die vorliegende Erfindung stellt sicher, daß schwach oder lose gebundene Kontaminationen eliminiert werden und die Benetzbarkeit der Oberfläche des Substrats 15 verbessert wird. Um die Adhäsion der DLC-Schicht zu fördern und die Bildung einer abgestuften Grenzschicht zwischen den anschließenden Schichten zu erlauben, wird eine plasmapolymersierte Polymerschicht aufgetragen, obwohl dies nicht immer notwendig ist. Da hochdichte coaxiale elektrische Felder das Substrat 15 umgeben, führt ein fokussiertes Feld anschließend zu einem Fokussiereffekt auf die Flugbahn der ankommenden Ionen auf der Kathode. Dies verursacht einen Ablagerungsprozeß, der eine höhere Ablagerungsrate hat, und der Ionenbeschuß des Substrats wird energiereicher. Dies hat die Wirkung einer verstärkten Härte, verbesserten Adhäsion und geringeren Oberflächenreibungskoeffizienten aufgrund der Fähigkeit, mehr sp<sup>3</sup>-Kohlenstoff zu bilden. Als Folge davon wird ein Wachstumsmechanismus hoher Qualität erreicht, der normalerweise nur mit Hochtemperaturverfahren erzielt werden kann.

Ein Gemisch aus Acetylen- und Argongas bei 0,266 Pa [2 mT] führt zu Beschichtungen hoher Adhäsion (> 400 kg/cm<sup>2</sup>) bei hohen Ablagerungsraten (> 10 µm/h) ohne Substraterwärmung. Ein dichtes Plasma mit hoher Energie erlaubt eine starke Adhäsion ohne Substraterwärmung.

Es ist möglich, im den Film eine DLC-Schichtstruktur zusammen mit weiteren Elementen, wie etwa Silicium, Fluor oder/und Chlor zu erzielen. Die DLC-Schichtkörper, die durch die Erfindung bereitgestellt werden, erlauben eine stark verbesserte Adhäsion auf einer Vielzahl von Substraten und besitzen außerordentlich verbesserte Oberflächeneigenschaften. Benetzungswinkel von mehr als 100° sind mit DLC-Schichtkörpern auf Si-Basis erreicht worden, und es kann eine hohe (bis 500°C) thermische Stabilität erreicht werden, was ein Hochtemperaturausglühen erlaubt. Medizinische Gegenstände, wie etwa Katheter, medizinische Drähte, Führungsdrähte, Herzklappen, Gefäßtransplantate, Stimulierungs-/Abtastelektroden, Biosensoren und auch die zugehörige Verpackung sowie viele andere Anwendungen profitieren

alle auf verschiedene Arten durch die Verbesserung der Grenzflächen zwischen ihrer Oberfläche und Körperflüssigkeit (siehe Tabelle 1).

Es ist jedoch eine allseits bekannte Tatsache, daß man den großen Bereich der Funktionalitäten, die für heutige medizinische Geräte erforderlich sind, nur mit einem Lösungsansatz hin zu Schichtkörpern erzielen kann, wenn Biokompatibilität und erwünschte mechanische oder elektrische Eigenschaften selektiv erreicht werden sollen. Spezielle Oberflächenbeschichtungen, die bis zu 50 nm dünn sein können, zeigen verbesserte Oberflächeneigenschaften, wie etwa Härte und niedrige Reibungskoeffizientenparameter.

Entscheidend für den Beschichtungsprozeß ist das Erfordernis von ultradünnen ( $\leq 50$  nm), sehr gleichmäßigen und konformen Schichten, welche hohe Haftfestigkeit an die darunter befindlichen Substrate aufweisen. Die Erfindung stellt ein Verfahren bereit, worin Oberflächen von Gegenständen durch hochionisierte Gasteilchen plasmamodifiziert werden, wodurch die Oberflächenenergie und chemische Funktionalität dramatisch verändert wird, was es wiederum ermöglicht, optimal dünne Filmbeschichtungsstrukturen mit einem hohen Grad an Substratbindung aufzutragen. Üblicherweise können ultradünne ( $\leq 50$  nm) Adhäsionsförderungsschichten ebenfalls verwendet werden und stufenweise in die funktionale Beschichtung eingebracht werden. Eine Vielzahl von Materialien ist hierfür geeignet, wie etwa  $\text{SiO}_2$ -Chrom, Silikonmaterialien und einige plasmapolymersierte Polymere. Diese Erscheinung eines stufenweisen Erzeugens eines dünnen DLC-Films durch Regelung des Gasstroms ist einer der Schlüsselaspekte, welche durch die Erfindung bereitgestellt werden, und ist sehr gut geeignet für konforme, koaxiale PECVD-Beschichtungen. Dadurch, daß der Film ultradünn ist, werden aufgrund des Zusammenpassens der strukturellen Grenzflächen geringe Filmspannungen sowie im ganzen eine Relaxation erreicht, wodurch die Haltbarkeit der Beschichtungen verbessert wird.

Mit Hilfe der Erfindung gemäß den obigen Ausführungsformen können verschiedene medizinische Gegenstände oder Vorrichtungen, wie etwa drahtartige Strukturen, in der Kammer angeordnet und anschließend batchweise beschichtet werden. Die Hauptverbesserung gegenüber herkömmlichen Techniken ist die verbesserte Ausbeute, Reproduzierbarkeit und die Vorteile durch verbesserte Beschichtungsqualität.

Eine weitere Massenproduktionstechnik wäre jedoch eine Rollenbeschichtung durch Spulen/Aufrollen. Es wird nun auf Fig. 2 der Zeichnungen Bezug genommen. Eine Vorrichtung 100 umfaßt eine Kammer 11 und Wände 21 wie bezüglich Vorrichtung 10 beschrieben. Außerhalb der Kammer 11 befindet sich ein erstes Gehäuse 101 und ein zweites Gehäuse 102. Das erste Gehäuse 101 enthält eine Zufuhreinrichtung, z. B. eine Rolle 103 mit unbeschichtetem Führungsdrahtmaterial 104. Die Kammer 11 weist eine Öffnung 105 auf, welche es dem Draht 104 ermöglicht, aus dem Gehäuse 101 in die Kammer 11 zu gelangen. Ähnlich hierzu befindet sich auf der gegenüberliegenden Seite der Kammer 11 eine Öffnung 106, durch welche der beschichtete Führungsdraht aus der Kammer 11 in das Gehäuse 102 und auf eine Aufnahme- oder Aufwickleinrichtung 107 gelangen kann. Ein geeigneter Motor (nicht gezeigt) betreibt die Aufnahmeeinrichtung 107.

An verschiedenen Stellen innerhalb der Kammer 11 befinden sich mehrere Leiträder 110, um die der Führungsdraht 104 auf serpentinenartige Art und Weise geleitet wird. Zwischen dem ersten Leiträde stromaufwärts der besagten mehreren Leiträder 110 und der Öffnung 105 verläuft der Führungsdraht 104 zwischen einer ersten Abschirmung 111, welche die Bildung eines Plasmas um den Führungsdraht 104 verhindert. Ähnlich hierzu verläuft der Führungsdraht 104 zwischen dem letzten Leiträde und der Öffnung 106 zwischen einer zweiten Abschirmung 112, welche die Bildung eines Plasmas um den Führungsdraht 104 verhindert. Die Leiträder 110 stellen eine elektrische Verbindung zum Führungsdraht 104 her, wobei sie es dem Führungsdraht 104 ermöglichen, als Kathode zu fungieren, während die Wände der Kammer 11 als Anode fungieren.

Durch das Bereitstellen von Öffnungen 105, 106, die relativ klein sind, und das Sicherstellen, daß die Gehäuse 101, 102 denselben Drücken unterliegen wie die Kammer 11, wird eine kontinuierliche Beschichtung eines relativ langen Drahtes 104 ermöglicht. Wegen der Isolierungseigenschaften dicker DLC-Schichten in Intervallen selbst bei hohen Frequenzen ermöglicht das Verfahren ein Sauerstoffplasma, um die umgebenden Wände zu ätzen. Dies ist notwendig, um ein elektrisches Feld und das Plasma auf Kohlenwasserstoffbasis aufrechtzuerhalten. Der Führungsdraht 104 bewegt sich bevorzugt mit ungefähr  $6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Beispielhafte Verfahrensbedingungen sind wie folgt:

Gasverhältnis: Argon:1/Acetylen:3

Betriebsdruck: 1,33 Pa (10 mT)

Filmdicke: 0,5  $\mu\text{m}$  (Oberflächenrauhheit  $< 10$  nm)

Leistungsdichte: 1  $\text{W}/\text{cm}^2$

automatische Vor-Gleichspannung: -450 Volt

Die Erfindung stellt eine dünne Filmbeschichtung aus diamantartigem Kohlenstoff (DLC) bereit, welche eine verbesserte Biofunktionalität in den Bereichen Grenz Widerstand, geringer Reibungskoeffizient (Schmierfähigkeit), Volumen- und Oberflächeninertheit, geringe Spannung, Isolierung, Abnutzungsbeständigkeit, Biokompatibilität, verbesserte Beschichtungsadhäsion, konforme Beschichtungsdicke, hohe Beschichtungsgleichmäßigkeit, erhöhte Flexibilität der Vorrichtung, verringerte elektrostatische Eigenschaften gegenüber anderen inerten Beschichtungen und die Fähigkeit, eine Farbänderung in der aufgetragenen Schicht zu erzeugen, aufweist.

Entscheidend für ultradünne Beschichtungen ist geringe Spannung, gute Stöchiometrie, große Gleichmäßigkeit und hohe Adhäsion. Um die Abnutzungs- und Schmiereigenschaften genau abzustimmen, sind Materialparameter, wie etwa die Oberflächenkristallographie und die Rauheit wichtige zu überwachende Werte, und es ist gezeigt worden, daß ein direkter Zusammenhang zur Leistung der Vorrichtung besteht. Die Erfindung erlaubt es, die Biofunktionalität sowohl der Gesamtheit als auch der Oberfläche einer medizinischen Vorrichtung genau abzustimmen.

Die DLC-Filme (ein Gemisch aus  $\text{sp}^3$ - und  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff) sind im allgemeinen hart, amorph, schmierend, impermeabel, chemisch inert und weisen hohen elektrischen Widerstand/Durchschlagfestigkeit auf. In neuerer Zeit sind in vitro Studien durchgeführt worden, um die Biokompatibilität von Beschichtungen aus diamantartigem Kohlenstoff (DLC)

# DE 199 29 184 A 1

zu untersuchen. Messungen der Lebensfähigkeit von Zellen haben keine Hinweise auf Cytotoxizität und/oder abnormale cellulläre Morphologie ergeben. Beispiele von Oberflächenmodifizierungseigenschaften sind in Tabelle 1 dargestellt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

5	<b>Oberflächen- modifizierung: Material- eigenschaft</b>	<b>Analyse</b>	<b>Funktionale Vorteile</b>	<b>Typische Vorrichtungen</b>
10	Metallische Be- schichtung Edelmetalle und Legierungen	EDX, SPCS und SEM und AC-Impedanz	Röntgen-opak, Biocidaktivität von Silber, und elektrische Elektrode für Stimulierung und Abtasten	Katheter, Schrittmacher, Elektroden und Hochfrequenz-opake Marker
15	Keramik und DLC	Cyclovoltmetrie, EDX, XPS und SEM und AC-Impedanz	Abnutzung, Grenz- resistenz, elektrische Isolierung, Strapazier- fähigkeit, Inertheit und Biaktivität (poröse Keramik)	Katheter, Nadeln, Elektroden, in vivo, Sensoren, Führungs- drähte, Schrittmacher, Antiinfektionsbeschich- tungen auf Polymer- schläuchen
20	Oberflächenrauheit	AFM, Stylus, optisch	verringerte Schmierfähigkeit und höhere Oberflä- chenenergie	Katheter, Nadeln, Elektroden, in vivo, Sensoren, Führungs- drähte, Schrittmacher
25	Beschichtungsdicke	AFM, Röntgen, Reflektometrie, Elipso- metrie	verringerte Beschich- tungsspannung, weniger traumatisch und erhöhte Flexibili- tät	Ballons, funktionale Stimulationselektroden Katheter mit kleinem Lumen
30	Reibungskoeffizient	statische und dynamische Tests	weniger Insertions- trauma und weniger In- fektionen (berichtet)	Katheter, Nadeln, Elektroden, in vivo, Sensoren, Führungs- drähte, Schrittmacher
35	Adhäsion	Z-Achsenzugtest	verbesserte Adhäsion ohne Ablösen, daher längere Haltbar- keit des Produkts	alle Vorrichtungen, Geräte, wo eine Beschichtung erforderlich ist
40	Abnutzung	Nadel auf Scheibe	längere Haltbarkeit	alle Vorrichtungen, bei denen eine Beschichtung erforder- lich ist
45	Härte	Nanoindention	Kratz- und Einstichbe- ständigkeit	Ballons, Führungs- drähte, Nadeln, Rotor- klingen etc.
50	Inertheit	Cyclovoltmetrie	kein Durchsickern und stabile elektrische Potentiale und Elektrode/Gewebe- grenzflächen	auf Metall- und Polymerprodukten, wo ionisches Durchsickern ein Problem ist und Implantatelektroden
55	Sperrbeschichtung	AC-Impedanz	geringe Korrosion	auf Metall- und Polymerprodukten, wo ionisches Durchsickern Korrosion und Wasser- permeabilität ein Pro- blem darstellt, z.B. optisches Abtasten
60	BioFilm-Resistenz	OWLS, Biobewuchstests	verbesserte Biokom- patibilität und ver- besserte Aktivvor- richtungsleistung	in vivo Sensoren, smarte Katheter, Spanner (stents), Bahnen (tracts), Atmungsschläuche, etc.
65				

Die Erfindung ist nicht beschränkt auf die speziellen Ausführungsformen, welche in beträchtlichem Maße variiert

werden können, ohne vom Schutzzumfang der Erfindung abzuweichen.

#### Patentansprüche

1. Vorrichtung (10, 100) zum Beschichten eines Substrats (15, 104) mit einem im Vakuum abscheidbaren Material, 5  
worin die Vorrichtung (10, 100) eine Kammer (11) mit einer Anode, Mittel zum Halten eines Substrats (15, 104) in  
der Kammer (11), Mittel zum Erzeugen einer Niederdruck-Gasatmosphäre in der Kammer (11), und eine Hochfre-  
quenzquelle (12) zum Erzeugen eines Gasplasmas in der Kammer (11) umfaßt, wobei das Substrat (15, 104) als Ka-  
thode fungiert.
2. Vorrichtung (10, 100) nach Anspruch 1, worin die Gasatmosphäre ein Gas auf Kohlenwasserstoffbasis umfaßt, 10  
um das Substrat (15, 104) mit diamantartigem Kohlenstoff zu beschichten.
3. Vorrichtung (10, 100) nach Anspruch 2, worin das Gas auf Kohlenwasserstoffbasis Acetylen ist.
4. Vorrichtung (10, 100) nach Anspruch 2 oder 3, worin das Gas auf Kohlenwasserstoffbasis mit einem inerten Gas  
gemischt ist.
5. Vorrichtung (10, 100) nach Anspruch 4, worin das inerte Gas Argon ist. 15
6. Vorrichtung (10, 100) nach Anspruch 4, worin das inerte Gas ein Gas auf Siliciumbasis ist.
7. Vorrichtung (10, 100) nach einem der Ansprüche 4 oder 5, worin das Gas auf Kohlenwasserstoffbasis und das  
Inertgas weiterhin mit einem Gas auf Siliciumbasis gemischt sind.
8. Vorrichtung (10, 100) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Anode durch mindestens eine Wand  
(21) der Kammer (11) gebildet ist. 20
9. Vorrichtung (10, 100) nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin die Anode ein in der Kammer (11) angeordnetes  
Element ist.
10. Vorrichtung (10, 100) nach einem der Ansprüche 8 oder 9, worin die Anode röhrenförmig ist, wobei das Sub-  
strat (15, 104) in der röhrenförmigen Anode angeordnet ist.
11. Vorrichtung (10, 100) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der Betriebsdruck des Gases oder des 25  
Gasgemisches innerhalb der Kammer (11) ungefähr zwischen 1,06 Pa und 1,33 Pa (8 bis 10 mT) liegt.
12. Vorrichtung (10, 100) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Leistungsdichte üblicherweise un-  
gefähr 1 bis 10 W/cm<sup>2</sup> beträgt.
13. Vorrichtung (10, 100) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das Substrat (15, 104) ein Draht (104) 30  
oder eine leitfähiges röhrenförmiges Element ist.
14. Vorrichtung (10, 100) nach Anspruch 13, worin das Substrat (15, 104) ein Draht (104) ist, umfassend Mittel  
zum Transportieren des Drahts (104) durch die Kammer (11) von einer Zufuhreinrichtung (103) zu einer Aufnah-  
meeinrichtung (107), wobei die Zufuhr- und Aufnahmeeinrichtungen (103, 107) sich außerhalb der Kammer (11)  
befinden.
15. Verfahren zum Beschichten eines Substrats mit einer diamantartigen Beschichtung oder einem anderen im Va- 35  
kuum abscheidbaren Material, umfassend Halten eines Substrats in einer Kammer mit einer Anode, Erzeugen einer  
Niederdruck-Gasatmosphäre in der Kammer, und Erzeugen eines Gasplasmas in der Kammer unter Verwendung ei-  
ner Hochfrequenzquelle, wobei das Substrat als Kathode fungiert.
16. Verfahren nach Anspruch 15, worin das Substrat nicht in der Kammer gedreht wird.
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, worin das Substrat bei Raumtemperatur gehalten wird. 40

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

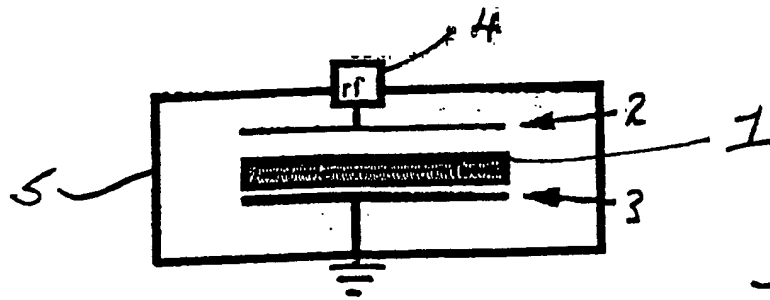


FIG. A

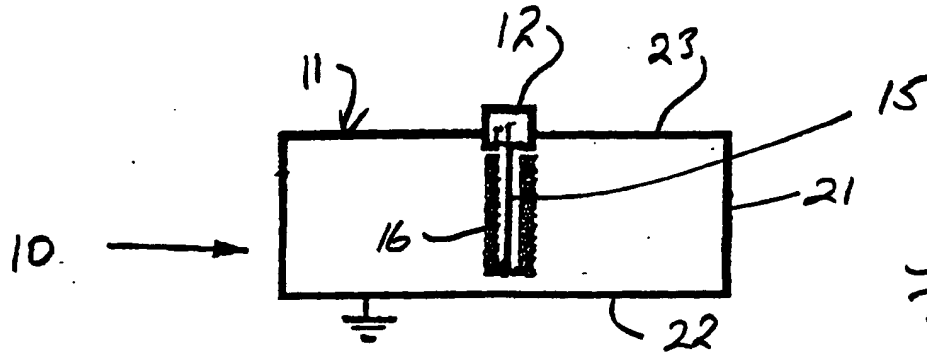


FIG. 1

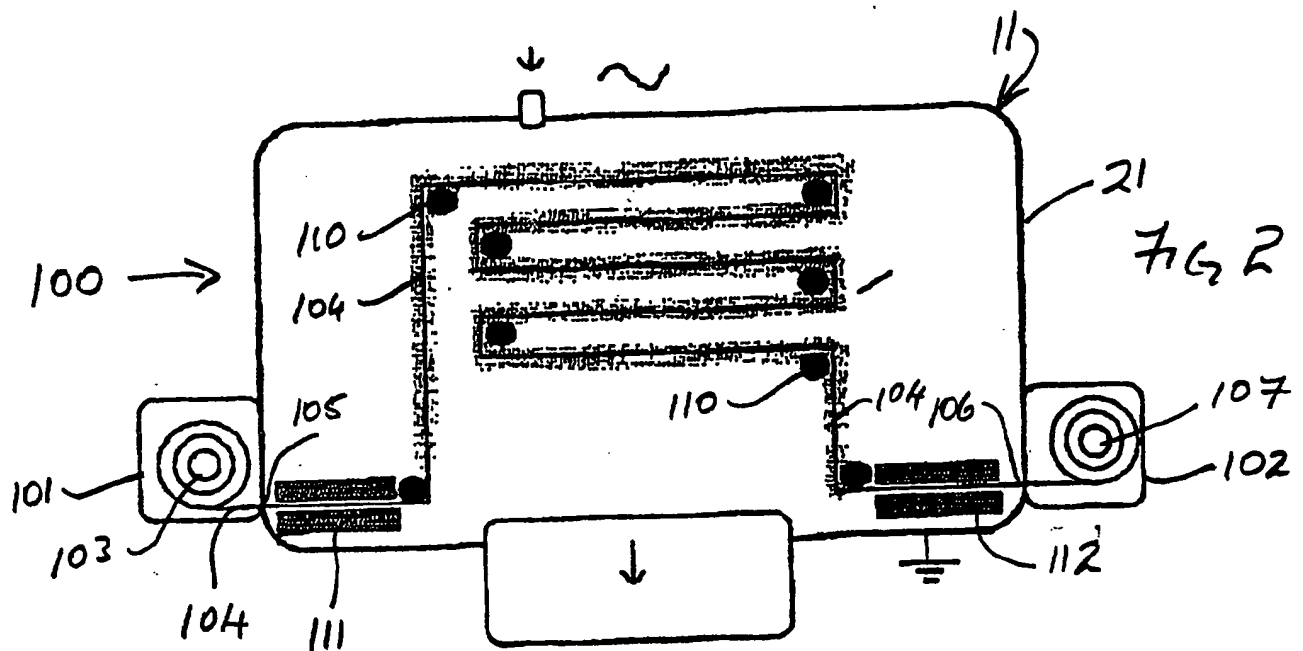


FIG. 2